

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C04B 35/495		A1	(11) 国際公開番号 WO96/09264
			(43) 国際公開日 1996年3月28日 (28.03.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01851 (22) 国際出願日 1995年9月14日 (14.09.95) (30) 優先権データ 特願平6/225007 1994年9月20日 (20.09.94) JP 特願平7/110575 1995年5月9日 (09.05.95) JP 特願平7/110846 1995年5月9日 (09.05.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 高田隆裕 (TAKADA, Takahiro) [JP/JP] 〒661 兵庫県尼崎市上ノ島町3丁目25番2-404号 Hyogo, (JP) 古賀明宏 (KOGA, Akihiro) [JP/JP] 〒663 兵庫県西宮市甲子園町28番7-103号 Hyogo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 穂上照忠, 外 (HONOU, Terutada et al.) 〒660 兵庫県尼崎市東難波町5丁目17番23号 住友生命尼崎ビル Hyogo, (JP) (81) 指定国 CN, FI, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 誘導体磁器組成物およびその製造方法

試料	組成	測定条件	測定結果	備考
試料	組成	測定条件	測定結果	備考
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20

1. 本発明は、誘導体磁器組成物およびその製造方法に関する。
 2. 本発明は、Ba(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O₃ or Ba(Mg_{1/3}, Ta_{2/3})O₃ porcelain composition and containing CaTiO₃ or MgTiO₃ and/or SrTiO₃. It may further contain SiO₂ and/or B₂O₃, MnO and/or ZnO as a sintering aid. The composition has a large unloaded Q value, a high dielectric constant and a small temperature coefficient of resonance frequency. It can easily be produced at a firing temperature lower than the conventional, i.e., at a temperature of 1,200 to 1,650 °C.

- B: Sample No.
 C: Base sample
 d: molar ratio
 e: firing condn.
 F: Temp. & Time
 g: Prodn. condn.
 H: Remark
 I: Note 1: In the column "Base sample", (3) and (4) refer to, respectively, Ba_{1/3}(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O₃ and Ba_{1/3}(Mg_{1/3}, Ta_{2/3})O₃.
 J: Note 2: x, y and z refer to, respectively, the corresponding letters in Ba_{1/3}(M_{1/3}, Ta_{2/3})O₃ = yMgTiO₃/SrTiO₃ + zMnO/B₂O₃ (wherein M represents Zn or Mg), while (A1), (A2), (B1) and (B2) refer to, respectively, MgTiO₃, SrTiO₃, MnO and ZnO.
 K: Note 3: In the column "Prodn. condn.", "f" means that SrTiO₃ has been added in the form of calcined powder.
 L: Note 4: The symbol S means that the measurement has failed owing to the dissolution of the sample, or other reasons.
 M: Note 5: The symbol * means that the samples have compositions outside the scope of the invention.

(57) Abstract

A dielectric porcelain composition for electronic components, comprising a Ba(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O₃ or Ba(Mg_{1/3}, Ta_{2/3})O₃ porcelain composition and containing CaTiO₃ or MgTiO₃ and/or SrTiO₃. It may further contain SiO₂ and/or B₂O₃, MnO and/or ZnO as a sintering aid. The composition has a large unloaded Q value, a high dielectric constant and a small temperature coefficient of resonance frequency. It can easily be produced at a firing temperature lower than the conventional, i.e., at a temperature of 1,200 to 1,650 °C.

(57) 要約

本発明は、電子部品用の誘電体磁器組成物およびその製造方法である。これらの磁器組成物は、 $Ba(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O_3$ 系または $Ba(Mg_{1/3}, Ta_{2/3})O_3$ 系の磁器組成物に $CaTiO_3$ 、または、 $MgTiO_3$ および／または $SrTiO_3$ を含有させたものである。さらに焼結助材として SiO_2 および／または B_2O_3 、 MnO および／または ZnO を添加してもよい。これらの磁器組成物は、大きな無負荷 Q と高い比誘電率を有し、共振周波数の温度係数が小さい。これらの磁器組成物はいずれも従来よりも低い焼成温度（ $1200 \sim 1650^\circ C$ ）で容易に製造することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LS	レソト	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GE	グルジア	MC	モナコ	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	HN	ホンジュラス	MG	マダガスカル	SS	ス威士チランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	SZ	ス威士チランド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	JP	日本	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CC	中東	KE	ケニア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ共和国	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	US	米国
CH	スイス	KR	大韓民国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CI	コート・ジボワール	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CM	カメルーン	LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド		
CN	中国			PL	ポーランド		
CZ	チェコ共和国						
DE	ドイツ						

明 細

誘電体磁器組成物およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、電子部品用の誘電体磁器組成物に関し、特に、大きな無負荷 Q と比誘電率を有するとともに、共振周波数の温度係数が小さい誘電体磁器組成物およびその製造方法に関する。

10 背景技術

従来、自動車電話、携帯電話、コードレス電話等の無線通信用機器に用いられる空中線共用器（デュプレクサー）や、電圧制御発振器等に使用される共振器、あるいはCATV用チューナーに使用されるフィルタ等の材料に、高周波用誘電体磁器がよく用いられている。高周波用誘電体磁器では電磁波の波長を真空中での波長の $1/\sqrt{\epsilon_r}$ （ ϵ_r ：比誘電率、なお、 $\sqrt{\epsilon_r}$ は ϵ_r の平方根を表す）の長さに短縮することができるので、このような誘電体磁器を使用して共振器等の電子部品を小形に構成することができる。

このような高周波用誘電体磁器に要求される特性としては、次の三つの特性が挙げられる。

（a）比誘電率が可能な限り大きいこと。すなわち、誘電体中では高周波の波長は $1/\sqrt{\epsilon_r}$ （ ϵ_r ：比誘電率）に短縮されるので、同じ共振周波数では比誘電率が大きいほど共振器等の小形化が容易になる。

（b）高周波帯域での誘電損失（ $1/Q$ ）が小さいこと。すなわち、無負荷 Q が大きいこと。

（c）共振周波数の温度変化に対する変化率が小さいこと。すなわち、比誘電率の温度依存性が小さいこと。

従来から、マイクロ波用の誘電体共振器等に使用される磁器組成物としては、 $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 系、 ZrTiO_4 系を始め種々のものが知られている。本発明の誘電体磁器組成物に関連のある磁器組成物としては、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 系などの磁器組成物が知られている。例えば、特公昭59-48484号公報には、 BaO 、 ZnO および Ta_2O_5 の成分で構成される、特に無負荷 Q の高い磁器が記載されている。また、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系の磁器への微量の SiO_2 の添加が易焼成化ならびに高 Q 化に有効であるという報告がなされている（「材料」Vol. 43（1994），No. 489，629～634頁）。

このような誘電体磁器組成物に対して、上記のように、その比誘電率（ ϵ_r ）および無負荷 Q が大きく、かつ共振周波数の温度係数（ τ_f ）が0に近いことが要求されているが、これらのすべての特性が十分満たされた磁器組成物は開発されていない。前記の $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 系などの磁器組成物においても、 Q は大きいものの、比誘電率（ ϵ_r ）が27以下と低いため、素子の小形化が難しい。また、良好な焼結性を得るためには、マグネシアのさや中の白金板上に試料を置いて焼成する等の厳密に制御された焼成条件での処理が必要である。その他の磁器組成物についても、焼結性が悪いために高温での焼成が必要であったり、焼成条件によって特性が変動するために安定した特性を得るのが難しい、という問題があった。

本発明は上記の問題を解決し、高周波用誘電体磁器で要求される特性のすべてを満足する易焼結性の誘電体磁器組成物とその製造方法を提供するためになされたものである。本発明の具体的な目的は、 Q 値が高く、かつ比誘電率（ ϵ_r ）が、特に Q 値の高い材料では今までにない25以上という高い値を有し、共振周波数の温度係数（ τ_f ）が+20～-1

0 ppm/℃の値を示し、焼成温度も1650℃以下で従来の焼成温度域よりも低く、しかも安定した誘電特性が得られる誘電体磁器組成物とその製造方法を提供することにある。

5 発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決するため検討を重ねた結果、以下の知見を得た。

- ①Ba(Zn_{1/3}、Ta_{2/3})O₃系またはBa(Mg_{1/3}、Ta_{2/3})O₃系の磁器組成物に所定量のCaTiO₃を添加することにより、
10 従来より高い無負荷Q（Q値が8GHzで10000以上）および高い比誘電率（ ϵ_r が25以上）を有し、共振周波数の温度係数（ τ_r ）を小さい値（ τ_r が+20～-10 ppm/℃）に制御でき、しかも焼成温度が従来のものに比べて低い（1300～1650℃）磁器組成物が得られること。
- 15 ②Ba(Zn_{1/3}、Ta_{2/3})O₃系またはBa(Mg_{1/3}、Ta_{2/3})O₃系の磁器組成物に所定量のCaTiO₃と、焼結助材としてSiO₂、B₂O₃のいずれかまたは両方を添加することにより、さらに焼成温度が低く（1200～1600℃）、従来より高い無負荷Q（Q値が8GHzで10000以上）および高い比誘電率（ ϵ_r が28以上）
20 を有し、共振周波数の温度係数が小さい（ τ_r が+20～-10 ppm/℃）磁器組成物が得られること。
- ③Ba(Zn_{1/3}、Ta_{2/3})O₃系またはBa(Mg_{1/3}、Ta_{2/3})O₃系の組成物にMgTiO₃、SrTiO₃のいずれかまたは両方を添加することにより、従来より高い無負荷Q（Q値が8GHzで1
25 0000以上）および高い比誘電率（ ϵ_r が28以上）を有し、共振周波数の温度係数が小さく（ τ_r が+20～-10 ppm/℃）、焼成温度も低い（1300～1600℃）磁器組成物が得られること。

④上記①および③の磁器組成物に焼結助材としてMnOおよび／またはZnOを添加することは必ずしも必要ではないが、添加することにより均一焼成が促進されること。

本発明は上記の知見に基づいてなされたもので、その要旨は、下記（
5 1）から（9）に示す誘電体磁器組成物とそれらの製造方法にある。

（1） $Ba(M_{1/3}, Ta_{2/3})O_3 + yCaTiO_3 + zMnO/ZnO$ （但し、MはZnまたはMgであり、MnO/ZnOはMnOおよび／またはZnOを意味する）の組成式で表され、yおよびzがそれぞれ下記の各式を満足する値であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

$$10 \quad 0 < y \leq 0.3$$

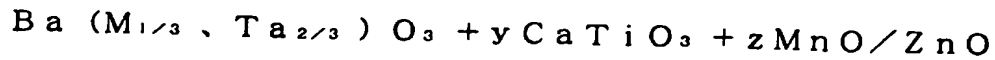
$$0 \leq z \leq 0.05$$

（2）原料粉末として、Ba、ZnまたはMg、Ta、CaおよびTi
をそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末に、焼結助剤としてMn
および／またはZnを含有する化合物から選ばれた粉末を加え、焼成によ
15 り

$Ba(M_{1/3}, Ta_{2/3})O_3 + yCaTiO_3 + zMnO/ZnO$
（式中、MはZnまたはMgであり、MnO/ZnOはMnOおよび／
またはZnOを意味する。また、y、zはそれぞれ $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ の範囲の値を示す）で表される組成となるように前記粉
20 末を混合、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1300 \sim 1650^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする前記（1）に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。なお、上記zは、0（零）すなわち焼結助剤を加えない場合も含まれることを示す。このことは、以下の（3）、（8）および（9）の項においても同様である。

25 （3）Ba、ZnまたはMg、およびTaをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末の仮焼粉と、CaおよびTiをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末の仮焼粉を混合し、焼結助剤としてMnおよび／また

はZnを含有する化合物から選ばれた粉末を加え、焼成により



(式中、MはZnまたはMgであり、MnO/ZnOはMnOおよび/またはZnOを意味する。また、y、zはそれぞれ $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ の範囲の値を示す)で表される組成となるように前記粉末を混合、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1300 \sim 1650^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする前記(1)に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

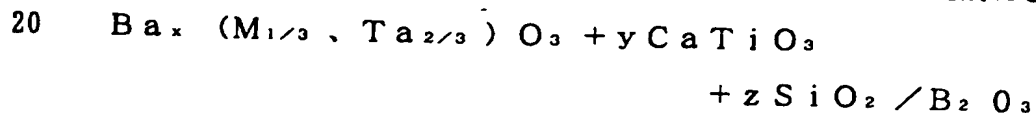
(4) $\text{Ba}_x(\text{M}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 + y\text{CaTiO}_3 + z\text{SiO}_2$
 10 $/\text{B}_2\text{O}_3$ (但し、MはZnまたはMgであり、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ は SiO_2 および/または B_2O_3 を意味する)の組成式で表され、x、yおよびzがそれぞれ下記の各式を満足する値であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

$$0.9 \leq x \leq 1.1$$

$$0 < y \leq 0.3$$

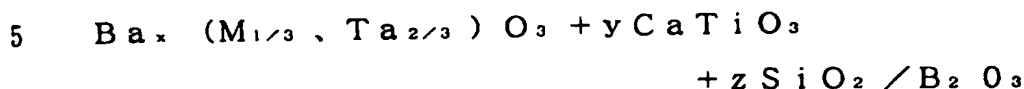
$$0 < z \leq 0.05$$

(5) 原料粉末として、Ba、ZnまたはMg、Ta、CaおよびTiをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末に、焼結助剤としてSiおよび/またはBを含有する化合物から選ばれた粉末を加え、焼成により



(式中、MはZnまたはMgであり、 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ は SiO_2 および/または B_2O_3 を意味する。また、x、y、zはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.05$ の範囲の値を示す)で表される組成となるように前記粉末を混合、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする前記(4)に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

(6) Ba、ZnまたはMg、およびTaをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末の仮焼粉と、CaおよびTiをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末の仮焼粉を混合し、焼結助剤としてSiおよび/またはBを含有する化合物から選ばれた粉末を加え、焼成により



(式中、MはZnまたはMgであり、 $\text{SiO}_2 / \text{B}_2 \text{O}_3$ は SiO_2 および/または $\text{B}_2 \text{O}_3$ を意味する。また、 x 、 y 、 z はそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.05$ の範囲の値を示す)

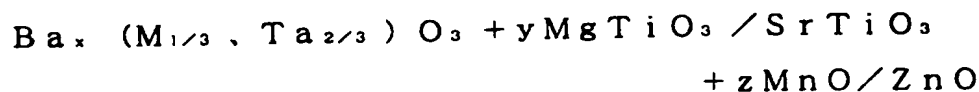
10 で表される組成となるように前記粉末を混合し、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする前記(4)に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

(7) $\text{Ba}_x (\text{M}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3}) \text{O}_3 + y \text{MgTiO}_3 / \text{SrTiO}_3 + z \text{MnO} / \text{ZnO}$ (但し、MはZnまたはMgであり、 $\text{MgTiO}_3 / \text{SrTiO}_3$ は MgTiO_3 および/または SrTiO_3 を、 MnO / ZnO は MnO および/または ZnO を意味する)の組成式で表され、 x 、 y および z がそれぞれ下記の各式を満足する値であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

$$20 \quad \begin{aligned} 0.9 &\leq x \leq 1.1 \\ 0 &< y \leq 0.3 \\ 0 &\leq z \leq 0.05 \end{aligned}$$

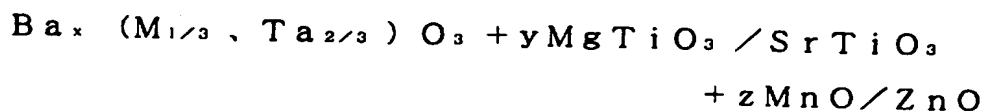
(8) 原料粉末として、Ba、ZnまたはMg、Ta、Mgおよび/またはSr、およびTiをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末に、焼結助剤としてMnおよび/またはZnを含有する化合物から選ばれた

25 粉末を加え、焼成により



(式中、MはZnまたはMgであり、 $MgTiO_3 / SrTiO_3$ は $MgTiO_3$ および/または $SrTiO_3$ を、 MnO / ZnO は MnO および/または ZnO を意味する。また、x、y、zはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ の範囲の値を示す)で表される組成となるように前記粉末を混合、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1300 \sim 1600^\circ C$ で焼成することを特徴とする前記(7)に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

(9) Ba、ZnまたはMg、およびTaをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末の仮焼粉と、Mgおよび/またはSr、およびTiをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末の仮焼粉を混合し、焼結助剤としてMnおよび/またはZnを含有する化合物から選ばれた粉末を加え、焼成により



(式中、MはZnまたはMgであり、 $MgTiO_3 / SrTiO_3$ は $MgTiO_3$ および/または $SrTiO_3$ を、 MnO / ZnO は MnO および/または ZnO を意味する。また、x、y、zはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ の範囲の値を示す)で表される組成となるように前記粉末を混合、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1300 \sim 1600^\circ C$ で焼成することを特徴とする前記(7)に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

図面の簡単な説明

第1図～第5図は、 $Ba (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3 + y CaTiO_3 + z MnO / ZnO$ で表される誘電体磁器組成物(MはZnまたはMg)についてのyおよびzの値、焼成温度、ならびに製造条件と、電気特性(無負荷Q、比誘電率 ϵ_r 、および共振周波数の温度係数 τ_f)の測定結

果を示す図である。

第6図は、誘電体磁器組成物の無負荷 Q 、比誘電率(ϵ_r)および共振周波数の温度係数(τ_r)の測定に用いた装置の要部を模式的に示す図で、(a)は平面図、(b)は正面図である。

- 5 第7図～第13図は、 $Ba_x (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3 + y CaTiO_3 + z SiO_2 / B_2 O_3$ で表される誘電体磁器組成物(MはZnまたはMg)についての x 、 y および z の値、焼成条件、ならびに製造条件と、電気特性(無負荷 Q 、比誘電率 ϵ_r および共振周波数の温度係数 τ_r)の測定結果を示す図である。
- 10 第14図～第18図は、 $Ba_x (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3 + y MgTiO_3 / SrTiO_3 + z MgO / ZnO$ で表される誘電体磁器組成物(MはZnまたはMg)についての x 、 y および z の値、焼成条件、ならびに製造条件と、電気特性(無負荷 Q 、比誘電率 ϵ_r および共振周波数の温度係数 τ_r)の測定結果を示す図である。

15

発明を実施するための最良の形態

本発明の誘電体磁器組成物とそれらの製造方法を上記のように定めた理由について、以下に詳細に説明する。

- 本発明(前記(1)の発明)の誘電体磁器組成物は、 $Ba (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3 + y CaTiO_3 + z MnO / ZnO$ (但し、MはZnまたはMg、 y は0より大きく0.3以下、 z は0～0.05である)で表される組成物である。
- 20

- y が0(零)の場合、すなわち、 $CaTiO_3$ が含まれない場合は、焼成温度が高く、比誘電率(ϵ_r)が25よりも低く、 Q 値等の誘電特性も安定しない。一方、 y が0.3を超えると、つまり、 $Ba (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3$ に対する $CaTiO_3$ のモル比が0.3モルを超えると、8GHzにおける Q 値が10000より小さくなり、所定の特性を備え
- 25

た誘電体磁器組成物が得られない。従って、 y の範囲は $0 < y \leq 0.3$ とする。

z は0、すなわち、焼結助材としての MnO および／または ZnO は含まれていなくてもよい。しかし、 z が0.05を超えない範囲で MnO および／または ZnO が含まれる場合は、均一焼成が促進される。一方、 z が0.05より大きいときは、8GHzにおける Q 値が1000未満で、共振周波数の温度係数(τ_f)が $+20 \sim -10$ ppm/℃の範囲外となり、いずれも本発明で目標とする範囲から外れる。

上記の本発明の誘電体磁器組成物は、高い Q 値(8GHzで10000以上)を有し、かつ比誘電率(ϵ_r)についても特に Q 値の高い材料においては今までにない25以上という高い値を有し、共振周波数の温度係数(τ_f)についても $+20 \sim -10$ ppm/℃の範囲内の値を示す。

前記(2)および(3)の発明は(1)の誘電体磁器組成物の製造方法である。まず、(2)の方法について製造工程順に説明する。

①セラミックス合成の原料として、 $BaCO_3$ 、 ZnO または MgO 、 Ta_2O_5 、 $CaCO_3$ および TiO_2 と、焼結助剤としての $MnCO_3$ および／または ZnO の粉末を前記(2)に記載した組成になるように正確に秤量し、適量の玉石、分散剤および純水とともにポットミル内で混合する。混合は24時間程度行うのが好ましい。なお、焼結助剤としての $MnCO_3$ および／または ZnO は添加しなくてもよい。

②混合したスラリー状の原料を脱水、乾燥し、解砕する。解砕粉を、例えばジルコニア製の焼成ルツボ内に移し、大気中で1000℃で仮焼合成を行う。ここで、所定の固溶体が合成されていることをX線解析等で確認しておくのが好ましい。

③仮焼合成粉を解砕し、粒径が $1.0 \mu m$ 前後の均一な粉に整粒する。

④これに、有機バインダー等を添加して、例えば直径10mm、厚み

5 mmの円柱状に成形する。

⑤この成形体を600℃に加熱して脱脂する。

⑥脱脂後、例えばマグネシア製の焼成板上に並べ、1300～1650℃の温度域で焼成する。焼成は、通常の方法により大気中あるいは酸

5 素雰囲気中で行えばよい。

焼成温度が1300℃よりも低いときには緻密な焼成体を得られず、Q値が8GHzで5000以下に劣化する。一方、焼成温度が1650℃より高いときには焼結体の形が崩れ、Q値の測定は不可能となる。

⑦得られた焼結体（セラミックス）をその上面および下面が平行にな
10 るように、かつ、共振周波数が8GHzになるように研磨し、純水中で十分洗浄する。

前記（3）の方法は、 BaCO_3 、 ZnO または MgO 、および Ta_2O_5 の仮焼と、 CaCO_3 および TiO_2 の仮焼を別々に行った後、それらを前記（3）に記載した所定の組成になるように混合し、さらに
15 焼結助剤としての MnCO_3 および／または ZnO を加え、以下、前記の③以降の手順に従って焼結体（セラミックス）とする方法である。なお、この場合も、焼結助剤としての MnCO_3 および／または ZnO は添加しなくてもよい。

なお、（2）および（3）の方法において、原料としては、焼成後に
20 目的とする誘電体磁器組成物を得られるものならば上記の酸化物や炭酸塩に限らず、しょう酸塩、硝酸塩等、どのような化合物を用いてもよい。

上記本発明方法（（2）および（3）の方法）によれば、前記（1）の従来より高い無負荷Qおよび高い比誘電率を有し、共振周波数の温度係数（ τ_f ）が小さい値を示す誘電体磁器組成物を従来よりも低い焼成
25 温度（1300～1650℃）で容易に製造することができる。

前記（4）の発明は、 $\text{Ba}_x(\text{M}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 + y\text{CaTiO}_3 + z\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ （但し、MはZnまたはMg、yは0より

大きく0.3以下、 z は0より大きく0.05以下である)で表される誘電体磁器組成物で、 $Ba(M_{1/3}, Ta_{2/3})O_3$ という従来の磁器組成物において、 $(M_{1/3}, Ta_{2/3})$ に対する Ba の比を1よりも広く(0.9~1.1)とり、 $CaTiO_3$ と、さらに焼結性を高めるために焼結助剤として SiO_2 および/または B_2O_3 を加えたものである。

$Ba/(M_{1/3}, Ta_{2/3})$ 比、すなわち上記の組成式における x を、 $0.9 \leq x \leq 1.1$ としたのは、 x がこの範囲内であれば高い Q 値を維持できるからで、この範囲から外れると8GHzにおける Q が5000
10 以下と低くなる。

また、 y の範囲は $0 < y \leq 0.3$ 、すなわち $Ba_x(M_{1/3}, Ta_{2/3})O_3$ に対する $CaTiO_3$ のモル比は0.3モル以下(但し、0は含まず)である。 y が0(零)、すなわち、 $CaTiO_3$ が含まれない場合は、焼成温度が高く、比誘電率(ϵ_r)が28よりも小さくなり、
15 Q 値等の誘電特性が安定しない。一方、 y が0.3を超えると、8GHzにおける Q 値が10000より小さくなって所定の特性を備えた誘電体磁器組成物が得られない。

z の範囲は $0 < z \leq 0.05$ 、すなわち $Ba_x(M_{1/3}, Ta_{2/3})O_3$ に対する SiO_2 および/または B_2O_3 のモル比は0.05モル
20 以下(但し、0は含まず)である。 z が0の場合、比誘電率(ϵ_r)が28よりも小さく、特に焼成温度が1400℃以下のとき、 Q 値および比誘電率(ϵ_r)が安定しない。一方、 z が0.05を超えると、8GHzにおける Q 値が10000を下回り、かつ共振周波数の温度係数(τ_r)が+20~-10 ppm/℃の範囲に入らなくなる。

25 上記の本発明の誘電体磁器組成物は、従来より高い Q 値(8GHzで10000以上)を有し、かつ比誘電率(ϵ_r)についても特に従来より Q 値の高い材料においてはこれまで達成できなかった28以上という

高い値を有し、共振周波数の温度係数 (τ_f) についても $+20 \sim -10$ ppm/°C の範囲内の値を示す。

前記 (5) および (6) の発明は上記の (4) の誘電体磁器組成物の製造方法である。

- 5 (5) の方法は原料の調整および焼成条件以外は前記の (2) の方法と同じなので、相違点のみ述べる。なお、各工程の冒頭に付した①～⑦の符号は (2) の方法の説明における①～⑦の符号と対応する。

①原料として、BaCO₃、ZnOまたはMgO、Ta₂O₅、CaCO₃ およびTiO₂ と、焼結助剤としてのSiO₂ および／またはB₂O₃ の粉末を前記 (5) に記載した組成になるように正確に秤量し、
10 適量の玉石、分散剤および純水とともにポットミル内で混合する。混合は24時間程度行うのが好ましい。

②～⑤ 前記 (2) の方法と同じ。

⑥脱脂後、例えばマグネシア製の焼成板上に並べ、1200～1600
15 0°Cの温度域で焼成する。焼成は、通常の方法により大気中あるいは酸素雰囲気中に行えばよい。

焼成温度が1200°Cよりも低いときには緻密な焼成体を得られず、Q値が8GHzで5000以下に劣化する。一方、焼成温度が1600°Cよりも高いときには焼結体の形が崩れ、Q値の測定は不可能となる。

20 ⑦得られた焼結体（セラミックス）をその上面および下面が平行になるように、かつ、共振周波数が8GHzになるように研磨し、純水中で十分洗浄する。

(6) の方法は、BaCO₃、ZnOまたはMgO、およびTa₂O₅ の仮焼と、CaCO₃ およびTiO₂ の仮焼を別々に行った後、それ
25 らを前記 (6) に記載した所定の組成になるように混合し、さらに焼結助剤としてのSiO₂ および／またはB₂O₃ を加え、以下、前記の③以降の手順に従って焼結体（セラミックス）とする方法である。

なお、(5) および (6) の方法において、原料としては、焼成後に目的とする誘電体磁器組成物が得られるものならば上記の酸化物や炭酸塩に限らず、しゅう酸塩、硝酸塩等、どのような化合物を用いてもよい。

上記本発明方法 ((5) および (6) の方法) によれば、焼成温度を
5 さらに低下させることが可能で (1200~1600℃)、前記 (4) の従来より高い無負荷Qおよび高い比誘電率を有し、共振周波数の温度係数 (τ_f) が小さい値を示す誘電体磁器組成物を容易に製造することができる。

前記 (7) の発明は、 $Ba_x (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3 + y MgTiO_3 / SrTiO_3 + z MnO / ZnO$ (但し、MはZnまたはMg、
10 y は0より大きく0.3以下、 z は0~0.05である) で表される誘電体磁器組成物で、 $Ba (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3$ という従来の磁器組成物において、($M_{1/3}, Ta_{2/3}$) に対するBaの比を1よりも広く (0.9~1.1) とし、比誘電率 (ϵ_r) を高めるためにMgTiO
15 3 および/またはSrTiO 3 を加えたものである。

Ba / ($M_{1/3}, Ta_{2/3}$) 比、すなわち上記の組成式における x を、
0.9 ≤ x ≤ 1.1としたのは、 x がこの範囲内であれば高いQ値を維持できるからで、この範囲から外れると8GHzにおけるQ値が5000以下と低くなる。

20 また、 y の範囲は $0 < y \leq 0.3$ 、すなわち $Ba_x (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3$ に対するMgTiO 3 および/またはSrTiO 3 のモル比は0.3モル以下 (但し、0は含まず) である。 y が0 (零)、すなわち、MgTiO 3 、SrTiO 3 のいずれも含まれない場合は、焼成温度が高く、比誘電率 (ϵ_r) が28よりも小さくなる。一方、 y が0.3を
25 超えると、8GHzにおけるQ値が10000より小さくなり、所定の特性を備えた誘電体磁器組成物が得られない。MgTiO 3 および/またはSrTiO 3 を加えることにより、共振周波数の温度係数 (τ_f)

を $+20 \sim -10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲内の値に制御できるという効果も得られる。

z は、前記(1)の誘電体磁器組成物の場合と同様で、0であってもよい。しかし、 z が0.05を超えない範囲で MnO および/または ZnO が含まれる場合は、均一焼成が促進される。一方、 z が0.05を超えると、8GHzにおける Q 値が10000を下回り、かつ共振周波数の温度係数(τ_f)も $+20 \sim -10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲に入らなくなる。

上記の本発明の誘電体磁器組成物は、高い Q 値(8GHzで10000以上)を有し、かつ比誘電率(ϵ_r)についても特に Q 値の高い材料においては従来達成できなかった28以上という高い値を有し、共振周波数の温度係数(τ_f)についても $+20 \sim -10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の範囲内の値を示す。

前記(8)および(9)の発明は上記の(7)の誘電体磁器組成物の製造方法である。

まず、(8)の方法について製造工程順に説明するが、この方法は原料の調整および焼成条件以外は前記の(2)の方法と同じなので、相違点のみ述べる。なお、各工程の冒頭に付した①～⑦の符号は(2)の方法の説明における①～⑦の符号と対応する。

①原料として、 BaCO_3 、 ZnO または MgO 、 Ta_2O_5 、 MgCO_3 および/または SrCO_3 と TiO_2 、ならびに焼結助剤としての MnO および/または ZnO の粉末を前記(8)に記載した組成になるように正確に秤量し、適量の玉石、分散剤および純水とともにポットミル内で混合する。混合は24時間程度行うのが好ましい。焼結助剤としての MnO および/または ZnO は添加しなくてもよい。

②～⑤ 前記(2)の方法と同じ。

⑥脱脂後、例えばマグネシア製の焼成板上に並べ、 $1300 \sim 1600$

0℃の温度域で焼成する。焼成は、通常の方法により大気中あるいは酸素雰囲気中に行えばよい。

焼成温度が1300℃よりも低いときには緻密な焼成体を得られず、Q値が8GHzで5000以下に劣化する。一方、焼成温度が1600℃よりも高いときには焼結体の形が崩れ、Q値の測定は不可能となる。

⑦得られた焼結体（セラミックス）をその上面および下面が平行になるように、また、共振周波数が8GHzになるように研磨し、純水中で十分洗浄する。

（9）の方法は、 BaCO_3 、 ZnO または MgO 、および Ta_2O_5 の仮焼と、 MgCO_3 および／または SrCO_3 と TiO_2 の仮焼を別々に行った後、それらを前記（9）に記載した所定の組成になるように混合し、さらに焼結助剤としての MnO および／または ZnO を加え、以下、前記の③以降の手順に従って焼結体（セラミックス）とする方法である。なお、この場合も、焼結助剤としての MnO および／または ZnO は添加しなくてもよい。

なお、（8）および（9）の方法において、原料としては、焼成後に目的とする誘電体磁器組成物を得られるものならば上記の酸化物や炭酸塩に限らず、しゅう酸塩、硝酸塩等、どのような化合物を用いてもよい。

上記本発明方法（（8）および（9）の方法）によれば、前記（7）の高い無負荷Qおよび高い比誘電率を有し、共振周波数の温度係数（ τ_r ）が小さい値を示す誘電体磁器組成物を従来よりも低い焼成温度（1300～1600℃）で容易に製造することができる。

（実施例1）

上記本発明方法（（2）および（3）の方法）を適用して、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 + y\text{CaTiO}_3 + z\text{MnO}/\text{ZnO}$ 、および
 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 + y\text{CaTiO}_3 + z\text{MnO}/\text{ZnO}$ で表される誘電体磁器組成物を作製し、その電気特性（無負荷Q、比誘

電率 ϵ_r および共振周波数の温度係数 τ_f) を測定した。なお、比較のため本発明方法で規定する条件から外れる方法で作製した磁器組成物についても同様の測定を行った。

- 上記組成物の y および z の値、焼成温度（焼成時間はいずれも 4 時間）、
- 5 ならびに製造条件を第 1 図～第 5 図に示す。これらの図において、ベース試料の欄の①は $Ba(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O_3$ を、②は $Ba(Mg_{1/3}, Ta_{2/3})O_3$ を表す。また、製造条件の欄の a は所定の組成物を得るための原料の調合を全て原料粉を用いて行った後、仮焼、造粒、成形および焼結したことを表し、 b は原料の調合を $Ba(Zn_{1/3}, T$
- 10 $a_{2/3})O_3$ または $Ba(Mg_{1/3}, Ta_{2/3})O_3$ の仮焼粉に対して $CaTiO_3$ の仮焼粉を混合することによって行い、その後造粒、成形および焼結したことを表す。 a は前記 (2) の方法に該当し、 b は前記 (3) の方法に該当する。

- Q 値、比誘電率 (ϵ_r) および共振周波数の温度係数 (τ_f) は、Ha
- 15 kki-Coleman により提唱された Post Resonance Technique (両端短絡形誘電体共振器法) により測定した。

- 第 6 図は測定に用いた装置の要部を模式的に示す図で、(a) は平面図、(b) は正面図（拡大図）である。図において、1 が測定対象の誘電体磁器組成物（試料）で、2 枚の平行な金属板 2 で挟まれている。無
- 20 負荷 Q は、予め標準試料を用いて測定した前記金属板 2 の表面比抵抗からこの金属板の誘電損失を求めておき、その値を試料を用いて測定した誘電損失の値から差し引くことにより求めた。また、比誘電率 (ϵ_r) は、ネットワークアナライザーの一方のプロープ 4 から高周波を発信して試料の周波数特性を測定し、得られた $TE_{01\delta}$ モードの共振周波数
- 25 ピークと試料寸法から求めた。 Q 値は 8 GHz で 10000 以上、比誘電率 (ϵ_r) は 25 以上であれば良好とした。

共振周波数の温度係数 (τ_f) は、共振周波数の測定を測定雰囲気

温度を -30°C から $+85^{\circ}\text{C}$ に変化させて行うことにより求めた。共振周波数の温度係数(τ_f)は $+20 \sim -10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内であれば良好とした。

測定結果を第1図～第5図に併せて示す。試料数は各試料No. 毎に50個で、第1図～第5図に示した値はそれらの平均値である。これらの結果から明かなように、本発明方法を適用して得られた誘電体磁器組成物においては、無負荷Qが高く、しかも比誘電率(ϵ_r)が25以上の高い値であり、共振周波数の温度係数(τ_f)も $+20 \sim -10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内で、いずれも良好であった。

10 (実施例2)

上記本発明方法((5)および(6)の方法)を適用して、 $\text{Ba}_x (\text{Zn}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3}) \text{O}_3 + y \text{CaTiO}_3 + z \text{SiO}_2 / \text{B}_2 \text{O}_3$ 、および $\text{Ba}_x (\text{Mg}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3}) \text{O}_3 + y \text{CaTiO}_3 + z \text{SiO}_2 / \text{B}_2 \text{O}_3$ で表される誘電体磁器組成物を作製し、その電気特性(無負荷Q、比誘電率 ϵ_r 、および共振周波数の温度係数 τ_f)を測定した。なお、比較のため本発明方法で規定する条件から外れる方法で作製した磁器組成物についても同様の測定を行った。

上記組成物のx、yおよびzの値、焼成温度、ならびに製造条件を第7図～第13図に示す。これらの図において、ベース試料の欄の③は $\text{Ba}_x (\text{Zn}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3}) \text{O}_3$ を、④は $\text{Ba}_x (\text{Mg}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3}) \text{O}_3$ を表す。また、製造条件の欄のcは所定の組成物を得るための原料の調合を全て原料粉を用いて行った後、仮焼、造粒、成形および焼結したことを表し、dは原料の調合を $\text{Ba}_x (\text{Zn}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3}) \text{O}_3$ または $\text{Ba}_x (\text{Mg}_{1/3}, \text{Ta}_{2/3}) \text{O}_3$ の仮焼粉に対して CaTiO_3 の仮焼粉を混合することによって行い、その後造粒、成形および焼結したことを表す。cは前記(5)の方法に該当し、dは前記(6)の方法に該当する。

Q値、比誘電率 (ϵ_r) および共振周波数の温度係数 (τ_r) の求め方は、実施例1の場合と同じである。

測定結果を第7図～第13図に併せて示す。なお、試料数は各試料No. 毎に20個で、第7図～第13図に示した値はそれらの平均値である。これらの結果から明かなように、本発明方法を適用して得られた誘電体磁器組成物は、Q値については8GHzで10000以上を保ち、比誘電率 (ϵ_r) については28以上の高い値を有し、共振周波数の温度係数 (τ_r) についても+20～-10ppm/℃の範囲内の値を示した。

10 (実施例3)

上記本発明方法 ((8) および (9) の方法) を適用して、 $Ba_x (Zn_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3 + y MgTiO_3 / SrTiO_3 + z MnO / ZnO$ 、および $Ba_x (Mg_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3 + y MgTiO_3 / SrTiO_3 + z MnO / ZnO$ で表される誘電体磁器組成物を作製し、その電気特性 (無負荷Q、比誘電率 ϵ_r および共振周波数の温度係数 τ_r) を測定した。なお、比較のため本発明方法で規定する条件から外れる方法で作製した磁器組成物についても同様の測定を行った。

上記組成物のx、yおよびzの値、焼成温度、ならびに製造条件を第14図～第18図に示す。これらの図において、ベース試料の欄の③は $Ba_x (Zn_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3$ を、④は $Ba_x (Mg_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3$ を表す。また、yについては、 $MgTiO_3$ が含まれる場合を (A1)、 $SrTiO_3$ が含まれる場合を (A2) で表し、zについては、 MnO が含まれる場合を (B1)、 ZnO が含まれる場合を (B2) で表した。製造条件の欄のeは所定の組成物を得るための原料の調合を全て原料粉を用いて行った後、仮焼、造粒、成形および焼結したことを表し、fは原料の調合を $Ba_x (Zn_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3$ または $Ba_x (Mg_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3$ の仮焼粉に対して $MgTiO_3$ および

／または SrTiO_3 の仮焼粉を混合することによって行い、その後造粒、成形および焼結したことを表す。eは前記(8)の方法に該当し、fは前記(9)の方法に該当する。

Q値、比誘電率(ϵ_r)および共振周波数の温度係数(τ_f)の求め方は、実施例1の場合と同じである。

測定結果を第14図～第18図に併せて示す。なお、試料数は各試料No. 毎に50個で、第14図～第18図に示した値はそれらの平均値である。これらの結果から明かなように、本発明方法を適用して得られた誘電体磁器組成物では、Q値が8GHzで10000以上に保たれ、
10 比誘電率(ϵ_r)は28以上と高く、共振周波数の温度係数(τ_f)は+20～-10ppm/℃の範囲内の値を示した。

産業上の利用可能性

本発明の誘電体磁器組成物は、高い無負荷Qおよび高い比誘電率(ϵ_r)を有し、共振周波数の温度係数(τ_f)についても+20～-10ppm/℃の範囲内の値を示す。この誘電体磁器組成物を使用すれば、
15 電子、電気機器回路用等として従来よりも汎用性の高い磁器素子を提供することが可能である。

この誘電体磁器組成物は焼成温度域が従来のものに比べて低く、本発明方法を適用することにより容易に製造することができる。
20

請 求 の 範 囲

1. $Ba(M_{1/3}, Ta_{2/3})O_3 + yCaTiO_3 + zMnO/ZnO$
 O (但し、MはZnまたはMgであり、 MnO/ZnO はMnOおよび
 /またはZnOを意味する) の組成式で表され、yおよびzがそれぞれ
 5 下記の各式を満足する値であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

$$0 < y \leq 0.3$$

$$0 \leq z \leq 0.05$$

2. 原料粉末として、Ba、ZnまたはMg、Ta、CaおよびTiを
 それぞれ含有する化合物から選ばれた粉末に、焼結助剤としてMnおよ
 10 び/またはZnを含有する化合物から選ばれた粉末を加え、焼成により
 $Ba(M_{1/3}, Ta_{2/3})O_3 + yCaTiO_3 + zMnO/ZnO$
 (式中、MはZnまたはMgであり、 MnO/ZnO はMnOおよび/
 またはZnOを意味する。また、y、zはそれぞれ $0 < y \leq 0.3$ 、 0
 $\leq z \leq 0.05$ の範囲の値を示す) で表される組成となるように前記粉
 15 末を混合、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1300 \sim 1650$
 $^{\circ}C$ で焼成することを特徴とする請求項1に記載の誘電体磁器組成物
 の製造方法。

3. Ba、ZnまたはMg、およびTaをそれぞれ含有する化合物から
 選ばれた粉末の仮焼粉と、CaおよびTiをそれぞれ含有する化合物か
 20 ら選ばれた粉末の仮焼粉を混合し、焼結助剤としてMnおよび/または
 Znを含有する化合物から選ばれた粉末を加え、焼成により

- $Ba(M_{1/3}, Ta_{2/3})O_3 + yCaTiO_3 + zMnO/ZnO$
 (式中、MはZnまたはMgであり、 MnO/ZnO はMnOおよび/
 またはZnOを意味する。また、y、zはそれぞれ $0 < y \leq 0.3$ 、 0
 25 $\leq z \leq 0.05$ の範囲の値を示す) で表される組成となるように前記粉
 末を混合、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1300 \sim 1650$
 $^{\circ}C$ で焼成することを特徴とする請求項1に記載の誘電体磁器組成物

の製造方法。

4. $Ba_x (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3 + y CaTiO_3 + z SiO_2 / B_2 O_3$ (但し、MはZnまたはMgであり、 $SiO_2 / B_2 O_3$ は SiO_2 および/または $B_2 O_3$ を意味する)の組成式で表され、x、yおよびzがそれぞれ下記の各式を満足する値であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

$$0.9 \leq x \leq 1.1$$

$$0 < y \leq 0.3$$

$$0 < z \leq 0.05$$

- 10 5. 原料粉末として、Ba、ZnまたはMg、Ta、CaおよびTiをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末に、焼結助剤としてSiおよび/またはBを含有する化合物から選ばれた粉末を加え、焼成により
- $$Ba_x (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3 + y CaTiO_3 + z SiO_2 / B_2 O_3$$
- 15 (式中、MはZnまたはMgであり、 $SiO_2 / B_2 O_3$ は SiO_2 および/または $B_2 O_3$ を意味する。また、x、y、zはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.05$ の範囲の値を示す)で表される組成となるように前記粉末を混合、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1200 \sim 1600^\circ C$ で焼成することを特徴とする
- 20 請求項4に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。
6. Ba、ZnまたはMg、およびTaをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末の仮焼粉と、CaおよびTiをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末の仮焼粉を混合し、焼結助剤としてSiおよび/またはBを含有する化合物から選ばれた粉末を加え、焼成により
- $$Ba_x (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3 + y CaTiO_3 + z SiO_2 / B_2 O_3$$
- 25 (式中、MはZnまたはMgであり、 $SiO_2 / B_2 O_3$ は SiO_2 お

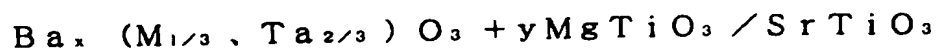
- よび／または B_2O_3 を意味する。また、 x 、 y 、 z はそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.05$ の範囲の値を示す) で表される組成となるように前記粉末を混合し、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする請求項 4 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。
7. $Ba_x (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O_3 + y MgTiO_3 / SrTiO_3 + z MnO / ZnO$ (但し、 M は Zn または Mg であり、 $MgTiO_3 / SrTiO_3$ は $MgTiO_3$ および／または $SrTiO_3$ を、 MnO / ZnO は MnO および／または ZnO を意味する) の組成式で表され、 x 、 y および z がそれぞれ下記の各式を満足する値であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

$$0.9 \leq x \leq 1.1$$

$$0 < y \leq 0.3$$

$$0 \leq z \leq 0.05$$

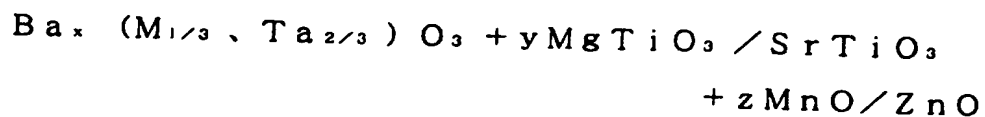
8. 原料粉末として、 Ba 、 Zn または Mg 、 Ta 、 Mg および／または Sr をそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末に、焼結助剤として Mn および／または Zn を含有する化合物から選ばれた粉末を加え、焼成により



20

- (式中、 M は Zn または Mg であり、 $MgTiO_3 / SrTiO_3$ は $MgTiO_3$ および／または $SrTiO_3$ を、 MnO / ZnO は MnO および／または ZnO を意味する。また、 x 、 y 、 z はそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ の範囲の値を示す) で表される組成となるように前記粉末を混合、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1300 \sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする請求項 7 に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

9. Ba、ZnまたはMg、およびTaを含有する化合物から選ばれた粉末の仮焼粉と、Mgおよび／またはSr、およびTiをそれぞれ含有する化合物から選ばれた粉末の仮焼粉を混合し、焼結助剤としてMnおよび／またはZnを含有する化合物から選ばれた粉末を加え、焼成により
- 5 り



- (式中、MはZnまたはMgであり、 $\text{MgTiO}_3 / \text{SrTiO}_3$ は MgTiO_3 および／または SrTiO_3 を、 MnO / ZnO は MnO および／または ZnO を意味する。また、x、y、zはそれぞれ $0.9 \leq x \leq 1.1$ 、 $0 < y \leq 0.3$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ の範囲の値を示す)で
- 10 表される組成となるように前記粉末を混合、成形した後、大気中あるいは酸素雰囲気中、 $1300 \sim 1600^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とする請求項7に記載の誘電体磁器組成物の製造方法。

第 1 図

試 料 No.	γ- 試料	y mol比	z mol比	焼成 温度 (°C)	製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /°C)	備 考
1	①	0.0001	0	1550	a	19000	29	-3.9	
2	"	0.0010	"	"	"	20000	28	-0.7	
3	"	0.0100	"	"	"	17600	27	+0.5	
4	"	0.0500	"	"	"	14000	29	+5.8	
5	"	0.1000	"	"	"	12000	30	+8.5	
6	"	0.2000	"	"	"	10000	31	+15.5	
7	"	0.3000	"	"	"	11000	32	+17.0	
8	"	0.3500	"	"	"	6500	29	+21.0	*
9	"	0.5000	"	"	"	4100	27	+59.5	*
10	"	0.0010	ZnO 0.0001	"	"	19000	30	-2.5	
11	"	"	" 0.0010	"	"	17000	31	-1.4	
12	"	"	" 0.0100	"	"	15000	32	+2.7	

注 1) γ-試料の①はBa (Zn_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃を表す。

注 2) yおよびzはBa (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃+yCaTiO₃+zMnO/ZnO

(但し、MはZnまたはMg)のyおよびzを表す。

注 3) 製造条件の欄のaは全て原料粉から調査したことを表す。

注 4) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 2 図

試料 No.	γ'-系 試料	y mol比	z mol比	焼成 温度 (°C)	製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /°C)	備 考
13	①	0.0010	ZnO 0.0500	1550	a	11000	28	+11.5	
14	"	"	" 0.0700	"	"	3000	24	+75.0	*
15	"	"	MnO 0.0001	"	"	18000	29	-1.5	
16	"	"	" 0.0010	"	"	16000	30	+2.1	
17	"	"	" 0.0100	"	"	14000	31	+7.9	
18	"	"	" 0.0500	"	"	15000	25	+15.8	
19	"	"	" 0.0700	"	"	#	#	#	*
20	"	"	0	1200	"	1800	29	+81.0	*
21	"	"	"	1300	"	15000	31	+15.0	
22	"	"	"	1400	"	17000	29	+10.0	
23	"	"	"	1500	"	16000	29	-2.5	
24	"	"	"	1600	"	21000	28	-4.1	

注1) γ'-系試料の①はBa (Zn_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃を表す。

注2) yおよびzはBa (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃+yCaTiO₃+zMnO/ZnO

(但し、MはZnまたはMg)のyおよびzを表す。

注3) 製造条件の欄のaは全て原料粉から調査したことを表す。

注4) #印は試料溶解等のため測定不能であったことを表す。

注5) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 3 図

試料 No.	γ-ス試験料	y mol比	z mol比	焼成温度 (°C)	製造条件	Q (at 8GHz)	ε'	τ' (ppm /°C)	備考
25	①	0.0010	0	1650	a	20000	29	-4.3	
26	"	"	"	1700	"	#	#	#	*
27	②	0.0010	"	1550	"	17000	30	+1.5	
28	"	0.0100	"	"	"	19000	31	+4.1	
29	"	0.0500	"	"	"	21000	29	+6.3	
30	"	0.1000	"	"	"	17000	25	+11.0	
31	"	0.2000	"	"	"	15000	26	+15.0	
32	"	0.3000	"	"	"	13000	27	+19.3	
33	"	0.3500	"	"	"	7000	19	+31.0	*
34	"	0.5000	"	"	"	9000	17	+105	*
35	"	0.0010	Zn0 0.0001	"	"	16000	32	+2.1	
36	"	"	" 0.0010	"	"	17000	31	+5.1	

注1) γ-ス試験料の①はBa (Zn_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃ を、

②はBa (Mg_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃ を表す。

注2) yおよびzはBa (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃+yCaTiO₃+zMnO/ZnO

(但し、MはZnまたはMg) のyおよびzを表す。

注3) 製造条件の欄のaは全て原料粉から調合したことを表す。

注4) #印は試験溶解等のため測定不能であったことを表す。

注5) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 4 図

試料 No.	γ-ス 試料	y mol比	z mol比	焼成 温度 (°C)	製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /°C)	備 考
37	②	0.0010	ZnO 0.0100	1550	a	15000	30	+6.5	
38	"	"	" 0.0500	"	"	14000	27	+17.8	
39	"	"	" 0.0700	"	"	6500	20	+39.5	*
40	"	"	MnO 0.0001	"	"	12000	30	+9.0	
41	"	"	" 0.0010	"	"	13000	31	+10.1	
42	"	"	" 0.0100	"	"	11000	32	+17.5	
43	"	"	" 0.0500	"	"	10000	25	+20.0	
44	"	"	" 0.0700	"	"	#	#	#	*
45	"	"	0	1200	"	1200	25	+78.0	*
46	"	"	"	1300	"	10000	26	+19.0	
47	"	"	"	1400	"	15000	29	+11.0	
48	"	"	"	1500	"	17000	30	+5.0	

注1) γ-ス試料の②はBa (Mg_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃を表す。

注2) yおよびzはBa (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃+yCaTiO₃+zMnO/ZnO
(但し、MはZnまたはMg)のyおよびzを表す。

注3) 製造条件の欄のaは全て原料粉から調査したことを表す。

注4) #印は試料溶解等のため測定不能であったことを表す。

注5) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 5 図

試料 No.	γ-ス 試料	y mol比	z mol比	焼成 温度 (°C)	製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /°C)	備 考
49	②	0.0010	0	1600	a	18000	30	+2.1	
50	"	"	"	1650	"	17500	30	+2.0	
51	"	"	"	1700	"	#	#	#	*
52	①	"	"	1550	b	21000	30	-4.1	
53	"	0.0100	"	"	"	22000	29	-1.0	
54	"	0.1000	"	"	"	18000	28	+0.5	
55	"	0.3000	"	"	"	12000	27	+16.5	
56	"	0.3500	"	"	"	4000	28	+23.0	*
57	②	0.0010	"	"	"	18000	31	+1.8	
58	①	"	ZnO 0.0010	"	"	20000	30	-2.3	
59	"	"	MnO 0.0010	"	"	19000	30	-1.8	
60	"	0	0	"	a	12500	23	+3.5	*

注1) γ-ス試料の①はBa (Zn_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃ を、

②はBa (Mg_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃ を表す。

注2) yおよびzはBa (M_{1/3}, Ta_{2/3}) O₃+yCaTiO₃+zMnO/ZnO を表す。

(但し、MはZnまたはMg) のyおよびzを表す。

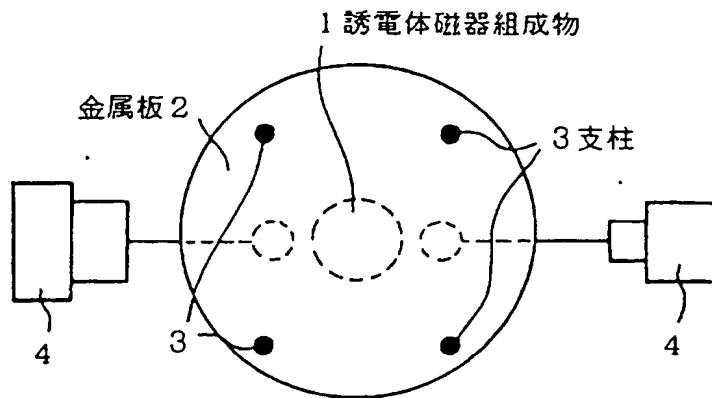
注3) 製造条件の欄のaは全て原料粉から調合したことを、bはCaTiO₃を仮焼粉で混合したことを表す。

注4) #印は試料溶解等のため測定不能であったことを表す。

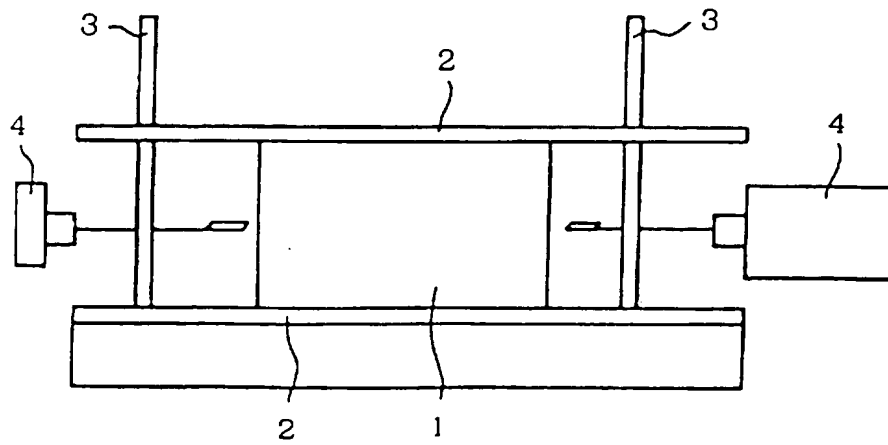
注5) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 6 図

(a)



(b)



第 7 図

試料 No.	γ-試料	x mol比	y mol比	z mol比	焼成条件		製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _f	τ _r (ppm /°C)	備 考
					温度×時間 (°C) (hr)						
61	③	0.85	0.005	SiO ₂ 0.001	1500×	4	c	4000	28	+15.2	*
62	"	0.90	"	"	"	"	"	11000	28	+14.9	
63	"	0.95	"	"	"	"	"	10500	30	+11.0	
64	"	1.00	"	"	"	"	"	12000	29	+6.7	
65	"	1.05	"	"	"	"	"	11500	31	+6.6	
66	"	1.10	"	"	"	"	"	10300	33	+7.5	
67	"	1.15	"	"	"	"	"	3600	37	+12.0	*
68	"	1.00	0	"	"	"	"	12500	26	+3.0	*
69	"	"	0.0001	"	"	"	"	11900	28	-2.8	
70	"	"	0.001	"	"	"	"	11000	30	+0.9	

注1) γ-試料の③はBa_x(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O₃を表す。

注2) x、yおよびzはBa_x(M_{1/3}, Ta_{2/3})O₃+yCaTiO₃+zSiO₂/B₂O₃(但し、MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。

注3) 製造条件の欄のcは全て原料粉から調合したことを表す。

注4) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 8 図

試料 No.	ガラス 試料	x mol比	y mol比	z mol比	焼成条件 温度×時間 (°C) (hr)	製造 条件	Q (at 8GHz)	ϵ_r	τ_r (ppm /°C)	備 考
71	③	1.00	0.01	SiO ₂ 0.001	1500× 4	C	11300	32	+3.1	
72	"	"	0.1	"	"	"	10600	36	+12.0	
73	"	"	0.3	"	"	"	10100	38	+19.0	
74	"	"	0.35	"	"	"	2700	40	+35.0	*
75	"	"	0.5	"	"	"	#	#	#	*
76	"	"	0.005	0	"	"	8100	27	+8.0	*
77	"	"	"	SiO ₂ 0.0001	"	"	10000	29	+7.2	
78	"	"	"	" 0.005	"	"	11000	30	+4.9	
79	"	"	"	" 0.01	"	"	10300	22	-0.5	
80	"	"	"	" 0.03	"	"	11100	35	+11.0	

注1) ③はBa_x(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O₃を表す。

注2) x、yおよびzはBa_x(M_{1/3}, Ta_{2/3})O₃+yCaTiO₃+zSiO₂/B₂O₃ (但し、MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。

注3) 製造条件の欄のcは全て原料粉から調査したことを表す。

注4) #印は試料溶解等のため測定不能であったことを表す。

注5) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 9 図

試料 No.	γ-γ 試料	x mol比	y mol比	z mol比	焼成条件		製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /°C)	備 考
					温度×時間 (°C) (hr)						
81	③	1.00	0.005	SiO ₂ 0.05	1500× 4	C		10200	37	+16.0	
82	"	"	"	" 0.06	"	"		7500	36	+41.0	*
83	"	"	"	" 0.001	1150× 4	"		300	40	+45.0	*
84	"	"	"	" 0.01	"	"		280	39	+39.0	*
85	"	"	"	" 0.001	1200× 4	"		10100	33	+19.0	
86	"	"	"	"	1300× 4	"		11000	31	+11.3	
87	"	"	"	"	1400× 4	"		11300	29	+10.8	
88	"	"	"	"	1450× 4	"		12200	29	+10.2	
89	"	"	"	"	1600× 4	"		11900	30	+12.1	
90	"	"	"	"	1650× 4	"		#	#	#	*

注1) γ-γ試料の③はBa_x(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O₃を表す。

注2) x、yおよびzはBa_x(M_{1/3}, Ta_{2/3})O₃+yCaTiO₃+zSiO₂/B₂O₃ (但し、

MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。

注3) 製造条件の欄のcは全て原料粉から調合したことを表す。

注4) #印は試料溶解等のため測定不能であったことを表す。

注5) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 10 図

試料 No.	γ'-S 試料	x mol比	y mol比	z mol比	焼成条件		製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /°C)	備 考
					温度×時間 (°C) (hr)						
91	③	1.00	0.005	B ₂ O ₃ 0.001	1500× 4		C	11000	28	+2.1	
92	"	"	"	" 0.005	"		"	10500	29	+5.5	
93	"	"	"	" 0.01	"		"	10600	34	+16.9	
94	"	"	"	" 0.05	"		"	11200	35	+19.7	
95	"	"	"	" 0.06	"		"	7000	33	+31.0	*
96	"	"	"	" 0.001	1150× 4		"	1000	34	+35.0	*
97	"	"	"	" 0.01	"		"	1200	33	+39.0	*
98	"	"	"	" 0.001	1200× 4		"	10000	31	+15.0	
99	"	"	"	"	1300× 4		"	10300	30	+8.1	
100	"	"	"	"	1450× 4		"	11200	29	+3.0	

注1) γ'-S試料の③はBa_x(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O₃を表す。

注2) x、yおよびzはBa_x(M_{1/3}, Ta_{2/3})O₃+yCaTiO₃+zSiO₂/B₂O₃ (但し、MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。

注3) 製造条件の欄のcは全て原料粉から調査したことを表す。

注4) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 11 図

試 料 No.	γ-ス 試料	x mol比	y mol比	z mol比	焼成条件		製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /°C)	備 考
					温度 (°C)	時間 (hr)					
101	③	1.00	0.005	B ₂ O ₃ 0.001	1550×	4	c	11100	29	+2.5	
102	"	"	"	"	1600×	4	"	10800	29	+2.8	
103	"	"	"	"	1650×	4	"	#	#	#	*
104	"	"	"	SiO ₂ 0.001	1150×	4	d	450	39	+39.0	*
105	"	"	"	"	1200×	4	"	10600	33	+18.5	
106	"	"	"	"	1600×	4	"	12000	30	+11.9	
107	"	"	"	"	1650×	4	"	#	#	#	*
108	④	0.85	"	"	1500×	4	c	2800	27	+11.2	*
109	"	0.90	"	"	"	"	"	10900	28	+9.1	
110	"	1.00	"	"	"	"	"	11400	29	+5.0	

注1) γ-ス試料の③はBa_x(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O₃を、④はBa_x(Mg_{1/3}, Ta_{2/3})O₃を表す。

注2) x、yおよびzはBa_x(M_{1/3}, Ta_{2/3})O₃+yCaTiO₃+zSiO₂/B₂O₃(但し、

MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。

注3) 製造条件の欄のcは全て原料粉から調合したことを、dはCaTiO₂を仮焼粉で混合したことを表す。

注4) #印は試料溶解等のため測定不能であったことを表す。

注5) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 12 図

試料 No.	γ-試料	x mol比	y mol比	z mol比	焼成条件		製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /℃)	備 考
					温度×時間 (℃) (hr)						
111	④	1.10	0.005	SiO ₂ 0.001	1500×	4	c	10200	32	+5.2	
112	"	1.15	"	"	"	"	"	4200	30	+6.9	*
113	"	1.00	0	"	"	"	"	6300	24	+28.0	*
114	"	"	0.0001	"	"	"	"	10000	28	+20.0	
115	"	"	0.01	"	"	"	"	11100	30	+5.1	
116	"	"	0.1	"	"	"	"	10300	32	+11.0	
117	"	"	0.3	"	"	"	"	10100	35	+19.0	
118	"	"	0.35	"	"	"	"	4100	37	+25.0	*
119	"	"	0.005	0	"	"	"	6900	25	+5.4	*
120	"	"	"	SiO ₂ 0.01	"	"	"	10600	28	+12.0	

注1) γ-試料の④はBa_x(Mg_{1/3}, Ta_{2/3})O₃を表す。

注2) x、yおよびzはBa_x(M_{1/3}, Ta_{2/3})O₃+yCaTiO₃+zSiO₂/B₂O₃(但し、MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。

注3) 製造条件の欄のcは全て原料粉から調合したことを表す。

注4) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 13 図

試料 No.	γ-試料	x mol比	y mol比	z mol比	焼成条件		製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /℃)	備 考
					温度×時間 (℃) (hr)						
121	④	1.00	0.005	SiO ₂ 0.05	1500×4		c	10100	31	+17.0	
122	"	"	"	" 0.055	"		"	3100	29	+31.0	*
123	"	"	"	" 0.001	1150×4		"	390	33	+45.0	*
124	"	"	"	"	1200×4		"	10000	31	+20.0	
125	"	"	"	"	1400×4		"	11800	29	+4.9	
126	"	"	"	"	1600×4		"	10600	29	+7.1	
127	"	"	"	"	1650×4		"	#	#	#	*
128	③	1.00	0.005	SiO ₂ 0.001	1450×2		"	10600	29	+3.1	
129	"	"	"	"	1450×16		"	11500	29	+2.7	
130	"	"	"	"	1450×100		"	14200	30	+2.5	

注1) γ-試料の③はBa_x(Zn_{1/3}, Ta_{2/3})O₃を、④はBa_x(Mg_{1/3}, Ta_{2/3})O₃を表す。

注2) x、yおよびzはBa_x(M_{1/3}, Ta_{2/3})O₃+yCaTiO₃+zSiO₂/B₂O₃ (但し、MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。

注3) 製造条件の欄のcは全て原料粉から調合したことを表す。

注4) #印は試料溶解等のため測定不能であったことを表す。

注5) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 14 図

試料 No.	γ'-s 試料	x mol比	y mol比		z mol比		焼成条件 温度×時間 (°C) (hr)	製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /°C)	備 考
			(A 1)	(A 2)	(B 1)	(B 2)						
131	③	1.00	0	0.35	0	0	1400× 4	e	3000	35	+21.0	*
132	"	"	0.001	0	"	"	"	"	11500	28	+3.9	
133	"	"	0.005	"	"	"	"	"	11200	29	+4.8	
134	"	"	0.01	"	"	"	"	"	10500	31	+5.2	
135	"	"	0.1	"	"	"	"	"	10400	30	+8.1	
136	"	"	0.3	"	"	"	"	"	10000	28	+14.9	
137	"	"	0.35	"	"	"	"	"	2100	34	+21.9	*
138	"	"	0.001	0.001	"	"	"	"	10700	29	+5.2	
139	"	"	0.001	0.01	"	"	"	"	11200	30	+11.1	
140	"	"	0.01	0.001	"	"	"	"	11000	30	+10.9	

注1) γ'-s試料の③はBa_x(Zn₁₋₃, Ta₂₋₃)O₃を表す。

注2) x、yおよびzはBa_x(M₁₋₃, Ta₂₋₃)O₃+yMgTiO₃/SrTiO₃+zMnO/ZnO (但し、

MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。また、(A1)はMgTiO₃、(A2)はSrTiO₃、

(B1)はMnO、(B2)はZnOを表す。

注3) 製造条件の欄のeは全て原料粉から調査したことを表す。

注4) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 15 図

試料 No.	λ-λ 試料	x mol比	y mol比		z mol比		焼成条件 温度×時間 (°C) (hr)	製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /°C)	備 考
			(A 1)	(A 2)	(B 1)	(B 2)						
141	③	1.00	0.01	0.01	0	0	1400× 4	e	10800	30	+12.5	
142	"	"	0.02	0.02	"	"	"	"	1200	33	+25.0	*
143	"	"	0	0.001	0.001	"	"	"	11000	29	+6.1	
144	"	"	"	"	0.005	"	"	"	12100	30	+9.5	
145	"	"	"	"	0.01	"	"	"	11700	30	+10.1	
146	"	"	"	"	0.1	"	"	"	11000	28	+10.0	
147	"	"	"	"	0.3	"	"	"	10000	28	+9.5	
148	"	"	"	"	0.301	"	"	"	5100	32	+21.0	*
149	"	"	"	"	0	0.001	"	"	11100	30	+7.0	
150	"	"	"	"	"	0.005	"	"	11200	31	+8.0	

注1) λ-λ試料の③はBa_x(Zn_{1-x/3}, Ta_{2/3})O₃を表す。

注2) x、yおよびzはBa_x(M_{1/3}, Ta_{2/3})O₃+yMgTiO₃/SrTiO₃+zMnO/ZnO (但し、MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。また、(A1)はMgTiO₃、(A2)はSrTiO₃、

(B1)はMnO、(B2)はZnOを表す。

注3) 製造条件の欄のeは全て原料粉から調査したことを表す。

注4) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 16 図

試料 No.	γ-ス 試料	x mol比	y mol比		z mol比		焼成条件 温度×時間 (°C) (hr)	製造 条件	Q (at 8GHz)	ε,	τ, (ppm /°C)	備 考
			(A 1)	(A 2)	(B 1)	(B 2)						
151	③	1.00	0	0.001	0	0.01	1400×4	e	11100	31	+9.0	
152	"	"	"	"	"	0.1	"	"	10200	30	+12.0	
153	"	"	"	"	"	0.3	"	"	10100	30	+11.8	
154	"	"	"	"	"	0.301	"	"	4000	31	+25.0	*
155	"	"	"	"	0.001	0.001	"	"	11000	31	+8.5	
156	"	"	"	"	0.01	0.001	"	"	10800	29	+8.3	
157	"	"	"	"	0.15	0.17	"	"	2100	25	+25.1	*
158	"	"	0.001	0.001	0.001	0.001	"	"	10900	30	+10.5	
159	"	"	0.01	0.01	0.01	0.01	"	"	10000	35	+12.5	
160	"	"	0.1	0.1	0.1	0.1	"	"	10000	36	+15.8	

注1) γ-ス試料の③はBa_x(Zn_{1-x}, Ta₂₋₃)O₃を表す。

注2) x、yおよびzはBa_x(M₁₋₃, Ta₂₋₃)O₃+yMgTiO₃/SrTiO₃+zMnO/ZnO (但し、MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。また、(A1)はMgTiO₃、(A2)はSrTiO₃、

(B1)はMnO、(B2)はZnOを表す。

注3) 製造条件の欄のeは全て原料粉から調査したことを表す。

注4) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 17 図

試料 No.	γ-ス 試料	x mol比	y mol比		z mol比		焼成条件 温度×時間 (°C) (hr)	製造 条件	Q (at 8GHz)	ε _r	τ _r (ppm /°C)	備 考
			(A 1)	(A 2)	(B 1)	(B 2)						
161	③	1.00	0	0.001	0	0	1250×4	e	3800	26	+10.0	*
162	"	"	"	"	"	"	1300×4	"	10100	28	+15.9	
163	"	"	"	"	"	"	1450×4	"	11000	30	+9.8	
164	"	"	"	"	"	"	1450×50	"	12000	31	+8.9	
165	"	"	"	"	"	"	1450×100	"	11900	31	+8.6	
166	"	"	"	"	"	"	1550×4	"	11000	31	+9.0	
167	"	"	"	"	"	"	1600×4	"	10800	30	+8.5	
168	"	"	"	"	"	"	1650×4	"	#	#	#	*
169	"	"	"	"	"	"	1400×4	f	11500	29	+5.3	
170	"	"	"	"	0.001	"	"	"	11300	29	+6.3	

注1) γ-ス試料の③はBa_x(Zn_{1-x/3}, Ta_{2/3})O₃を表す。

注2) x、yおよびzはBa_x(M_{1/3}, Ta_{2/3})O₃+yMgTiO₃/SrTiO₃+zMnO/ZnO (但し、MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。また、(A1)はMgTiO₃、(A2)はSrTiO₃、

(B1)はMnO、(B2)はZnOを表す。

注3) 製造条件の欄のeは全て原料粉から調査したことを、fはSrTiO₃を仮焼粉で混合したことを表す。

注4) #印は試料溶解等のため測定不能であったことを表す。

注5) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

第 18 図

試料 No.	試料	x mol比	y mol比		z mol比		焼成条件 温度×時間 (℃) (hr)	製造 条件	Q (at 8GHz)	ϵ_r	τ_r (ppm /℃)	備 考
			(A1)	(A2)	(B1)	(B2)						
171	③	1.00	0	0.001	0.01	0	1400×4	f	11900	30	+9.8	
172	"	"	"	"	0.1	"	"	"	11000	28	+10.0	
173	"	"	"	"	0.301	"	"	"	4300	33	+22.0	*
174	④	0.85	"	"	0.001	"	1350×4	"	2100	25	+15.0	*
175	"	0.90	"	"	"	"	"	"	10000	28	+11.0	
176	"	1.00	"	"	"	"	"	"	11000	29	+9.5	
177	"	1.10	"	"	"	"	"	"	11100	29	-7.0	
178	"	1.15	"	"	"	"	"	"	1000	35	-2.1	*
179	"	1.00	"	"	"	"	1250×4	"	1100	22	+12.0	*
180	"	"	"	"	"	"	1650×4	"	#	#	#	*

注1) ①-④試料の③は $Ba_x(Zn_{1-x}, Ta_{2-x})O_3$ を④は $Ba_x(Mg_{1-x}, Ta_{2-x})O_3$ を表す。

注2) x、yおよびzは $Ba_x(M_{1-x}, Ta_{2-x})O_3 + yMgTiO_3 / SrTiO_3 + zMnO / ZnO$ (但し、MはZnまたはMg)のx、yおよびzを表す。また、(A1)は $MgTiO_3$ 、(A2)は $SrTiO_3$ 、

(B1)は MnO 、(B2)は ZnO を表す。

注3) 製造条件の欄のfは $SrTiO_3$ を仮焼粉で混合したことを表す。

注4) #印は試料溶解等のため測定不能であったことを表す。

注5) 備考欄の*印は本発明で規定する範囲外の組成のものを示す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C04B35/495

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C04B35/495, C04B35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 61-19004, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), January 27, 1986 (27. 01. 86) (Family: none)	1 - 6
Y	JP, 54-77000, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), June 20, 1979 (20. 06. 79) (Family: none)	1 - 6
Y	JP, 56-96769, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), August 5, 1981 (05. 08. 81) (Family: none)	4 - 6
A	JP, 61-19004, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), January 27, 1986 (27. 01. 86) (Family: none)	7 - 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 28, 1995 (28. 09. 95)

Date of mailing of the international search report

October 31, 1995 (31. 10. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願 号 PCT/JP 95/01851

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B35/495

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B35/495, C04B35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1995年

日本国公開実用新案公報 1971-1995年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 61-19004, A (松下電器産業株式会社), 27. 1月. 1986 (27. 01. 86) (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, 54-77000, A (松下電器産業株式会社), 20. 6月. 1979 (20. 06. 79) (ファミリーなし)	1-6
Y	JP, 56-96769, A (松下電器産業株式会社), 5. 8月. 1981 (05. 08. 81) (ファミリーなし)	4-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に根拠を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 09. 95

国際調査報告の発送日

31.10.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米 田 健 志

①

4 G 8 9 2 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 61-19004, A (松下電器産業株式会社), 27. 1月. 1986 (27. 01. 86) (ファミリーなし)	7-9